

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年11月15日 (15.11.2001)

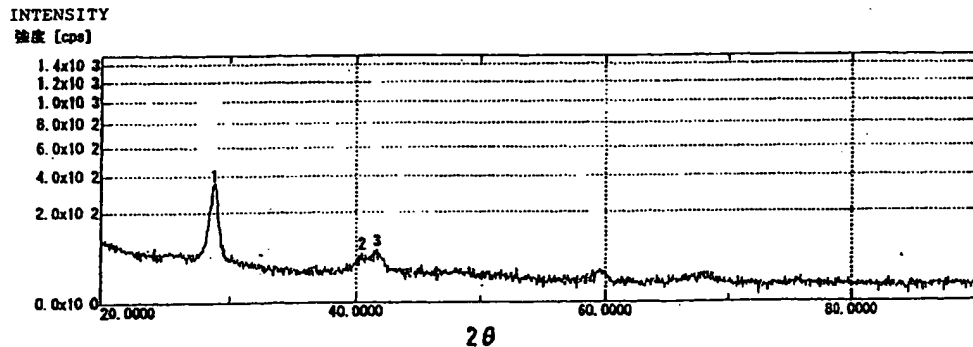
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/85464 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/26, G11B 7/24 宮肇 (UTSUNOMIYA, Hajime). 田中美和 (TANAKA, Yoshitomo); 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03949
- (22) 国際出願日: 2001年5月11日 (11.05.2001) (74) 代理人: 弁理士 石井陽一 (ISHII, Yoichi); 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN.
- (30) 優先権データ:  
特願2000-139538 2000年5月12日 (12.05.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
特願2000-190315 2000年6月23日 (23.06.2000) JP
- (71) 出願人: ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: 新開 浩 (SHINGAI, Hiroshi). 井上弘康 (INOUE, Hiroyasu). 加藤達也 (KATO, Tatsuya). 宇都 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録媒体



(57) Abstract: An optical recording medium which has a recording layer of phase change type containing Sb as a main component, wherein when the recording layer is crystallized, the crystallized region comprises a rhombohedral crystal consisting substantially of Sb and contains substantially no other crystalline phases than the rhombohedral crystal. The optical recording medium allows the enhancement of transfer rate together with good thermal stability of the recording layer.

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明の光記録媒体は、S bを主成分として含有する相変化型の記録層を有する。この記録層を結晶化させたとき、結晶化領域は、実質的にS bからなる菱面体晶を含み、かつ、この菱面体晶以外の結晶相を実質的に含まない。本発明の光記録媒体では、転送レートを高くすることができ、しかも、記録層の熱的安定性が良好である。

## 明細書

## 光記録媒体

## 5 技術分野

本発明は、相変化型の光記録媒体に関する。

## 背景技術

近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のものは、レーザービームを照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

15 相変化型の記録層には、結晶質状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Sb-Te系等のカルコゲナイド系材料が用いられることが多い。

相変化型光記録媒体において情報を記録する際には、記録層が融点以上まで昇温されるような高パワー（記録パワー）のレーザービームを照射する。記録パワーが加えられた部分では記録層が熔融した後、急冷され、非晶質の記録マークが形成される。一方、記録マークを消去する際には、記録層がその結晶化温度以上であってかつ融点未満の温度まで昇温されるような比較的低パワー（消去パワー）のレーザービームを照射する。消去パワーが加えられた記録マークは、結晶化温度以上まで加熱された後、徐冷されることになるので、結晶質に戻る。したがって、相変化型光記録媒体では、単一のレーザービームの強度を変調すること

20  
25

により、オーバーライトが可能である。

記録の高密度化および高転送レート化を実現するために、記録／再生波長の短縮、記録／再生光学系の対物レンズの高開口数化、媒体の高線速度化が進んでいる。レーザービームの記録層表面におけるスポット径は、レーザー波長を $\lambda$ 、開口数をNAとしたとき、 $\lambda/NA$ で表され、これを媒体の線速度Vで除した値( $\lambda/NA$ )/Vが、記録層へのレーザー照射時間(ビームスポット通過に要する時間)となる。高密度化および高転送レート化に伴い、記録層へのレーザー照射時間はますます短くなっていく。そのため、オーバーライト条件を最適化することが難しくなっている。

10      ここで、線速度を速くしてオーバーライトを行うときの問題点について説明する。

線速度を速くした場合、記録用レーザービーム(以下、記録ビームという)の照射時間が短くなる。そのため、線速度上昇に伴って記録パワーを高くすることにより、記録層の到達温度の低下を防ぐことが一般的である。

15      一方、非晶質記録マークを消去(再結晶化)するためには、記録層を結晶化温度以上かつ融点以下の温度に一定時間以上保持できるように、消去ビームを照射する必要がある。高線速度化に伴って消去パワーを高くして記録層の到達温度低下を防いでも、高線速度化に伴って照射時間が短くなるため、記録マークは消去されにくくなる。

20      したがって、線速度を速くして転送レートを向上させるには、比較的短時間で再結晶化が行えるように、例えば特開平1-78444号公報、同10-326436号公報に示されるように記録層を結晶転移速度の比較的速い組成とする必要がある。

25      発明の開示

しかし、結晶転移速度の速い、すなわち結晶化に要する時間の短い記録層は、熱安定性が低い。すなわち、比較的高温の環境において容易に結晶化してしまうため、保存信頼性が低いという問題がある。

- また、高転送レートを実現する方法としては、媒体の線速度を速くする方法のほか、媒体の線記録密度を高くする方法があるが、本発明者らは、線記録密度を高くするために記録マーク長を短くすると、記録マークの熱的安定性が低くなってしまうことを見いだした。

本発明の目的は、転送レートを高くすることができ、しかも、記録層の熱的安定性が良好な相変化型光記録媒体を提供することである。

- 10    このような目的は、下記（１）～（３）の本発明により達成される。

（１）    S b を主成分として含有する相変化型の記録層を有し、この記録層を結晶化させたとき、結晶化領域が、実質的にS b からなる菱面体晶を含み、かつ、実質的にS b からなる菱面体晶以外の結晶相を実質的に含まない光記録媒体。

- 15    （２）    前記記録層が、主成分としてさらにT e および／またはI n を含有する上記（１）の光記録媒体。

（３）    前記記録層が、副成分として希土類元素、Z r、H f、T i およびS n から選択される少なくとも１種の元素を含有し、

- 20    記録／再生ビーム入射側から見て記録層の手前側に、記録層に接して誘電体層を有し、この誘電体層が、硫化亜鉛と酸化ケイ素との混合物、酸化ケイ素、窒化ケイ素または酸化アルミニウムを含有し、前記混合物中における酸化ケイ素の含有量が３０モル％以上である上記（１）または（２）の光記録媒体。

#### 作用

- 25    S b を主要な構成成分とする相変化型記録層では、S b 含有量が多くなるにしたがって結晶転移速度が速くなる。一方、記録層の熱安定性は、S b 含有量が多

いほど低くなる。熱安定性を向上させるためには、Sb含有量をできるだけ抑え、替わりに熱安定性向上元素を添加することが好ましいが、その場合、記録層の結晶転移速度を速くすることが困難となる。

本発明の媒体における相変化型記録層は、結晶化領域が実質的にSbからなる菱面体晶を含み、かつ、この菱面体晶以外の結晶相を実質的に含まない。Sbを主要な構成成分とする相変化型記録層において、存在する結晶相が実質的にSbからなる菱面体晶だけであれば、Sb含有量が同じで面心立方晶(fcc)からなる記録層に比べ結晶転移速度が速くなり、また、Sb含有量が同じでSb相とSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>相とからなる記録層に比べても結晶転移速度が速くなる。そのため本発明では、Sb含有量を極端に多くすることなく結晶転移速度を速くできる。したがって本発明では、高線速度でのオーバーライトが可能で、しかも熱安定性の良好な相変化型光記録媒体を実現することができる。

本発明の好ましい態様では、相変化型記録層に副成分として希土類元素、Zr、Hf、TiおよびSnから選択される少なくとも1種の元素を添加する。これにより、記録層の結晶化温度が上昇する。したがって、記録層を結晶転移速度の速い組成とした場合でも、また、記録マークを短くした場合でも、記録マークの熱安定性は良好であり、保存信頼性が高くなる。

記録層の結晶化温度を上昇させる添加元素は知られているが、このような添加元素のほとんどは、記録層の結晶転移速度を低下させてしまう。これに対し、本発明の好ましい態様では、記録層に希土類元素等の副成分元素を添加すると共に、記録/再生用のレーザービーム（以下、記録/再生ビームという）入射側から見て記録層の手前側に記録層に接して存在する誘電体層の組成を特定のものとすることにより、熱安定性の向上と結晶転移速度の向上とを共に実現することができる。したがって本発明の媒体は、高線速度での記録に特に有利である。

なお、以下に説明するように、少なくともSbを含有する相変化型記録層に希

土類元素を添加してもよいことは知られており、下記公報の一部には、希土類元素が記録層の結晶化温度を向上させる旨が記載されている。しかし、下記の各公報には、結晶相として実質的にSbからなる菱面体晶だけを含有する記録層は記載されておらず、また、希土類元素の添加と、本発明で限定する特定の誘電体層

5 との組み合わせは記載されていない。

特開平2-3113号公報には、 $\text{In}_{44}\text{Sb}_{46}\text{Bi}_{10}$  (原子比) からなり、蒸着により形成された厚さ100nmの情報記録用薄膜が記載されている。同公報の実施例では、この組成を基本として、Ndを添加した薄膜を作製し、相変化温度を測定しており、Nd添加による相変化温度の上昇を確認している。

10 特開平2-35636号公報および特開平2-151481号公報には、SbおよびTeと、他の元素とを含有する相変化型の情報記録用薄膜が記載されている。これらの公報には、希土類元素などを添加することにより、結晶化温度を高めることができる旨が記載されている。ただし、これらの公報の実施例では、希土類元素を添加した薄膜は作製していない。

15 特開平10-326436号公報には、SbおよびTeを含有する相変化型記録層に、希土類元素を添加してもよい旨が記載されている。同公報には、Zn、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Cr、Co、Zr、Ti、Mn、Mo、Rh、希土類元素はそれ自身もしくはそれらとSbもしくはTeとの化合物が高融点であるため、微細な分散したクラスターとして析出して結晶核となり、高速結晶化  
20 に寄与する、と記載されている。ただし、同公報には、希土類元素を添加した実施例は記載されておらず、また、同公報の実施例では、波長780nm、開口数 $NA=0.55$ 、線速度4.8m/s以下で記録を行っており、本発明が対象とするような高線速度での記録は考慮されていない。

特開2000-43415号公報には、SbおよびTeを含有し、空間群Fm  
25  $3m$ に属する準安定 $\text{Sb}_3\text{Te}$ 相を有する相変化型記録層が記載されている。こ

の  $Sb_3Te$  相は、同公報に f. c. c. と記載されているように、面心立方構造をもつ。同公報には、この記録層に窒素、B、C、希土類元素、遷移金属元素を添加することにより、初回記録データの長期保存性が向上する旨が記載されている。ただし、同公報には、希土類元素を添加した実施例は記載されていない。なお、

5 同公報の実施例では、記録時の線速度を 7 m/s としている。

特開 2000-52657 号公報には、Sb、Te、Ib 族元素および IIIb 族元素を含有し、空間群  $Fm\bar{3}m$  に属する準安定相を有する相変化型記録層が記載されている。この準安定相は、 $Sb_3Te$  相をはじめとする f. c. c. 構造の相である。同公報には、この記録層に、希土類元素を添加してもよい旨が記載されているが、希土類元素を添加した実施例は記載されていない。なお、同公報に記載

10 された記録時の線速度は 8 m/s 以下であり、同公報には、この線速度に応じて、記録層中の  $Ag + Au$  の含有量を調整する旨が記載されている。すなわち、同公報では、 $Ag$  および/または  $Au$  を添加しない組成は考慮されていない。同公報の表 2 には、記録層 14 として、 $Ag_{0.05}In_{0.04}Sb_{0.61}Te_{0.3}$  からなり、

15 f. c. c. 相と  $Sb_2Te_3$  相と  $Sb$  相とを含有する記録層が記載されている。すなわち、この記録層は、f. c. c. 相と菱面体晶との混相である。同公報には、この記録層 14 に対する評価として、準安定相が分化した場合の析出物である  $Sb$  や  $Sb_2Te_3$  等が析出し、高密度記録には不適となる旨が記載されている。

ところで、特開平 9-71049 号公報には、記録層が Sb、Te、M (M は

20  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$  のうち少なくとも 1 種の元素) からなり、記録層構成元素が  $Sb_xTe_{1-x}$  において  $0.70 < x < 0.90$ 、かつ  $(M_zTe_{1-z})_bSb$  において  $0 < z < 0.33$ 、 $0 < b < 1$  という関係を満たす光学的情報記録用媒体が記載されている。同公報の段落 0013 には、X 線による解析において、 $Sb_2Te_3$  よりむしろ  $Sb$  のピークが強く出ている旨が記載されている。すなわち、

25 この記録層は、結晶として  $Sb_2Te_3$  相および  $Sb$  相を含むものであり、 $Sb$



相だけを含むものではない。したがって、この記録層は本発明の媒体の記録層とは異なり、同公報記載の発明では本発明による効果は実現しない。また、同公報には、記録層に本発明において用いる副成分元素を添加する旨の記載はない。

## 5 図面の簡単な説明

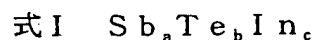
図1、図2、図3および図4は、光記録媒体の構成例を示す断面図である。図5は、本発明の光記録媒体の記録層の電子線回折パターンである。図6および図7は、本発明の光記録媒体の記録層のX線回折パターンである。

## 10 発明を実施するための最良の形態

本発明の光記録媒体が有する相変化型の記録層は、主成分としてSbを含有する。ただし、主成分としてSbだけを用いると、結晶化温度が低くなりすぎて熱安定性が低くなってしまうので、主成分としてTeおよび／またはInも用いることが好ましく、これらのうちでは、変調度を高くできる点で特にTeが好まし

15 い。記録層は、副成分として希土類元素、Zr、Hf、TiおよびSnから選択される少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。なお、本明細書において希土類元素とは、Y、Scおよびランタノイドである。

主成分構成元素の原子比を



20 で表し、

$$a + b + c = 1$$

としたとき、好ましくは

$$a = 0.6 \sim 0.9、$$

$$b = 0 \sim 0.4、$$

25  $c = 0 \sim 0.4$

である。

- 式 I において、S b 含有量を表す a が小さすぎると、相変化に伴う反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなって消去が困難となる。一方、a が大きすぎると、結晶化温度の低下に伴って記録マークの熱安定性が低くなってしまふ。また、a が大きすぎると、相変化に伴う反射率差が小さくなって変調度が小さくなるという問題もある。

- 上記副成分元素は、記録／再生ビーム入射側から見て記録層の手前側に特定組成の誘電体層を設けたときに、S b と同様に結晶転移速度を向上させる効果を示す。そのため、S b の一部に替えて上記副成分元素を添加することにより、結晶  
10 転移速度を向上させた上で、記録マークの熱安定性を向上させることができる。  
したがって本発明の媒体は、高線速度で用いられる場合に、特に高い効果を発揮する。

- 記録層中における上記副成分元素の含有量は、好ましくは 30 原子%以下、より好ましくは 25 原子%以下である。副成分元素含有量が多すぎると、結晶化温度が高くなりすぎる。その結果、形成直後の非晶質記録層を初期化（結晶化）することが困難となる。なお、副成分元素添加による結晶転移速度の向上効果および記録マークの熱安定性向上効果を十分に発揮させるためには、副成分元素の含有量を好ましくは 0.1 原子%以上、より好ましくは 0.5 原子%以上とする。

- 副成分元素としては、熱安定性向上効果および結晶転移速度向上効果が高いことから、希土類元素を用いることが好ましい。

- 記録層中には、上記した主成分および副成分のほか、必要に応じて他の元素が添加されていてもよい。このような添加元素としては、元素 M（元素 M は、Ag、Au、Bi、Se、Al、P、Ge、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Pb および Pd から選択される少なくとも 1 種の元素）である。元素 M は、様々な効果  
25 果を実現するために必要に応じて添加される。例えば、書き換え耐久性を向上さ

せるため、具体的には、書き換えの繰り返しによる消去率の低下を抑えるためには、VおよびTaの少なくとも1種を添加することが好ましい。また、熱安定性を向上させるためには、Geが好ましい。

- ただし、変調度を高くするためには、元素Mは添加しないことが最も好ましく、
- 5 添加する場合でも、記録層中における元素Mの含有率は10原子%以下であることが好ましい。元素Mの含有率が高すぎると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度を得られなくなる。

- 記録層の厚さは、好ましくは2～50nm、より好ましくは2～30nmである。
- 記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不
- 10 十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録層の熱容量が大きくなるため記録が困難となる。また、記録層が厚すぎると、反射率および変調度が低くなってしまふ。

記録層の組成は、EPMAやX線マイクロアナリシス、ICPなどにより測定することができる。

- 15 記録層の形成は、スパッタ法により行うことが好ましい。スパッタ条件は特に限定されず、例えば、複数の元素を含む材料をスパッタする際には、合金ターゲットを用いてもよく、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法を用いてもよい。

- 記録層は、実質的にSbからなる菱面体晶を含む。本発明では、記録層の結晶転移速度を速くするために、Sb含有量を比較的多くすると共に、記録層中に、
- 20 上記菱面体晶以外の結晶相を実質的に存在させない。本発明において、実質的にSbからなる菱面体晶とは、Sbだけから構成されている相およびSb相に他の元素が固溶している相であり、記録層中にはこれらの少なくとも一方が存在していればよい。なお、本発明において限定する実質的にSbからなる菱面体晶には、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>相は包含されない。

- 25 実質的にSbからなる菱面体晶が存在すること、および、これ以外の結晶相が

実質的に存在しないことは、電子線回折およびX線回折により確認することができる。なお、本明細書において、上記菱面体晶以外の結晶相が実質的に存在しないとは、電子線回折およびX線回折において上記菱面体晶以外の結晶相が検出されないことを意味する。

- 5      本発明では、記録層の組成および結晶相のほかは特に限定されず、これらを満足する光記録媒体であれば、いずれの構造であっても適用できる。

一般的な相変化型光記録媒体の構成例としては、例えば図1に示すように、基体2上に、第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32、反射層5および保護層6を順次積層したものが挙げられる。この媒体では、基体2を通して記録／

- 10    再生ビームが照射される。

また、例えば、図2に示すように、基体2を通さずに記録／再生ビームを照射する構成としてもよい。この場合、基体2側から、反射層5、第2誘電体層32、記録層4、第1誘電体層31の順に積層し、最後に、樹脂等の透光性材料からなる保護層6を積層する。記録／再生ビームは、保護層6を通して記録層4に照射

- 15    される。

本発明の好ましい態様では、記録層に希土類元素等の副成分元素を添加する。

副成分元素添加によって結晶転移速度を向上させるためには、記録／再生ビーム入射側から見て記録層の手前側に設ける誘電体層を、特定の組成とすることが必要である。前記特定の組成とは、硫化亜鉛と酸化ケイ素との混合物、酸化ケイ素、

- 20    窒化ケイ素または酸化アルミニウムを含有する組成であり、これらの含有量がそれぞれ好ましくは30モル%以上、より好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは100モル%である組成である。すなわち、前記混合物、酸化ケイ素、窒化ケイ素または酸化アルミニウムからなる組成が最も好ましい。前記混合物中において硫化亜鉛と酸化ケイ素との合計に対する酸化ケイ素の含有量は、30モ

- 25    ル%以上、好ましくは30～70モル%である。記録層の手前側に設ける第1誘

電体層がこれら特定の組成をもたない場合には、副成分元素添加による結晶転移速度向上は実現しない。

前記特定の組成とする誘電体層は、図1および図2における第1誘電体層31全体であってもよいが、第1誘電体層31を複数の副誘電体層の積層体とし、これらの副誘電体層のうち少なくとも記録層4に接する誘電体層が前記特定の組成であればよい。その例を図3に示す。図3に示す媒体の第1誘電体層31は、2つの副誘電体層311、312の積層体からなる。この媒体は、第1誘電体層31以外は図2に示す媒体と同じ構造である。

第1誘電体層31および第2誘電体層32の厚さは、記録層4の保護効果や変調度向上効果が十分に得られるように適宜決定すればよいが、通常、第1誘電体層31の厚さは好ましくは30～300nm、より好ましくは50～250nmとし、第2誘電体層32の厚さは好ましくは5～50nmとする。なお、副成分元素添加による結晶転移速度向上効果を十分に発揮させるためには、前記特定の組成とする誘電体層の厚さを1.5nm以上とすることが好ましく、この厚さが2.5nm以上であれば極めて優れた効果が得られる。本発明では、このように薄い誘電体層を設けるだけで十分な効果が実現し、第1誘電体層31全体を前記特定の組成とする必要がない。したがって、前記特定の組成の誘電体層を設けても、第1誘電体層31全体の光学的および熱的な設計の自由度はほとんど妨げられない。

## 20 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

### 実施例1

射出成形によりグループを同時形成した直径120mm、厚さ1.1mmのディスク状ポリカーボネートを基体2として用い、その表面に、反射層5、第2誘電体層32、記録層4、第1誘電体層31および保護層6を以下の手順で順次形成し

て、図3に示す構造の光記録ディスクサンプルを作製した。

反射層5は、Ar雰囲気中においてスパッタ法により形成した。ターゲットには $\text{Ag}_{98}\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  (原子比)を用いた。反射層の厚さは100nmとした。

第2誘電体層32は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いてAr雰囲気中でスパッタ法により形成した。第2誘電体層の厚さは20nmとした。

記録層4は、スパッタ法によりAr雰囲気中で形成した。記録層の厚さは12nmとした。記録層の組成を表1に示す。

第1誘電体層31は、まず、 $\text{ZnS}$  (50モル%) -  $\text{SiO}_2$  (50モル%) からなり、記録層4に接する厚さ5nmの副誘電体層311を形成し、その上に、  
10  $\text{ZnS}$  (80モル%) -  $\text{SiO}_2$  (20モル%) からなる厚さ120nmの副誘電体層312を積層することにより形成した。これらの層は、Ar雰囲気中でスパッタ法により形成した。

保護層6は、厚さ100 $\mu\text{m}$ のポリカーボネートシートを紫外線硬化型接着剤で貼り合わせるにより形成した。

15 これらのサンプルの記録層をバルクイレーザーにより初期化 (結晶化) した後、各サンプルを光記録媒体評価装置に載せ、

レーザー波長: 405nm、

開口数NA: 0.85、

線速: 11.4m/s、

20 記録信号: 記録マーク長692nmに相当する周波数の単一信号、  
の条件で記録を行った。

次いで、表1に示す線速度となるようにサンプルを回転させながら、消去パワーレベルに保ったレーザービームを照射し、そのときの消去率を測定した。結果を表1に示す。なお、この測定は消去パワーを変更して繰り返し行い、表1には、

25 得られた最大消去率を示してある。消去率が25dB未満であると、消去が不可能

といえる。

次に、基体としてスライドガラスを用いたほかは上記光記録ディスクサンプルと同様にして、熱安定性測定用サンプルを作製した。これらのサンプルを加熱ステージに載せ、 $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら基体を通して光を照射し、反射率が変  
5 化する温度を測定することにより記録層の結晶化温度を求めた。結果を表1に示す。

上記各光記録ディスクサンプルについて、記録層以外の層と基体とを溶解して記録層だけを取り出し、これらの記録層について透過型電子顕微鏡により電子線回折を行って、結晶相を調べた。その結果、すべてのサンプルにおいて実質的に  
10  $\text{Sb}$  からなる菱面体晶が検出され、この菱面体晶以外の結晶相（例えば  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相）は検出されなかった。この測定におけるサンプルNo. 4の電子線回折パターンを図5に示す。

また、これらの記録層について、理学電機株式会社製の薄膜評価用X線回折装置ATX-Gを用いてインプレーン回折測定を行った。その結果、すべてのサン  
15 プルにおいて実質的に  $\text{Sb}$  からなる菱面体晶が検出され、菱面体晶以外の結晶相（例えば  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相）は検出されなかった。この測定におけるサンプルNo. 4のX線回折パターンを図6に示す。

また、上記基体2の表面に記録層だけを形成して、X線回折用サンプルを作製した。なお、記録層は、厚さを200nmとしたほかは上記各光記録ディスクサン  
20 プルと同様にして形成した。これらのX線回折用サンプルについてX線回折を行い、結晶相を調べた。その結果、検出された結晶相は、上記した電子線回折およびインプレーン回折の場合と全く同様であった。この測定におけるサンプルNo. 4のX線回折パターンを図7に示す。

なお、図6および図7において、すべてのピークは  $\text{Sb}$  相に由来するものである。  
25 各ピークの位置から考えて、 $\text{Sb}$  以外の元素は  $\text{Sb}$  相に固溶していると考え

られる。図6および図7において、番号1を付したピークは(0 1 2)面、番号2を付したピークは(1 0 4)面、番号3を付したピークは(1 1 0)面にそれぞれ由来するピークである。



表 1

サンプル No.	記録層組成 (原子%)						消去率 (dB)			結晶化 温度	
	Sb	Te	In	Ge	Tb	Dy	Gd	線速度	線速度	線速度	(°C)
								11.4m/s	16.3m/s	22.8m/s	
1	69.6	30.4	-	-	-	-	-	33.8	13.8	4.6	163
2	67.3	30.3	-	-	2.4	-	-	37.6	26.9	8.4	184
3	65.6	30.4	-	-	4.0	-	-	37.0	33.7	28.3	230
4	76.0	16.9	1.1	6.0	-	-	-	33.6	21.8	13.8	206
5	73.0	16.1	1.1	5.8	4.0	-	-	測定不可	36.5	28.0	250
6	72.9	16.1	1.1	5.8	-	4.1	-	測定不可	30.1	30.9	237
7	73.0	16.1	1.1	5.8	-	-	4.0	測定不可	35.0	27.6	226

- 表 1 から、結晶相として菱面体晶を有する記録層では、11.4 m/s以上の高線速度でも十分な消去率が得られることがわかる。また、副成分としてGeを添加したサンプルNo. 4の記録層では、結晶温度が上昇することがわかる。さらに、副成分として希土類元素を添加した記録層では、消去可能線速度の向上と熱安定性の向上とが共に実現することがわかる。

なお、表 1 において消去率が測定不可とあるのは、記録層の結晶転移速度が速すぎて記録が不可能であったものである。

## 実施例 2

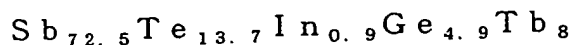
### サンプルNo. 8

- 10 図 4 に示す構造の光記録ディスクサンプルNo. 8 を、以下の手順で作製した。  
 なお、図 4 に示す構造は、第 1 誘電体層 31 を 3 つの副誘電体層 311、312、313 から構成したほかは図 3 に示す構造と同じである。

基体 2 および反射層 5 は実施例 1 と同じとした。

- 第 2 誘電体層 32 は、Al ターゲットを用いて Ar と N<sub>2</sub> との混合雰囲気中で  
 15 反応性スパッタ法により形成した。第 2 誘電体層の厚さは 20 nm とした。

記録層 4 は、スパッタ法により Ar 雰囲気中で形成した。記録層の厚さは 12 nm とした。記録層の組成 (原子%) は、



とした。

- 20 記録層 4 に接する副誘電体層 311 は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から構成し、厚さは 5 nm とした。副誘電体層 312 は、ZnS (80 モル%) - SiO<sub>2</sub> (20 モル%) から構成し、厚さは 63 nm とした。副誘電体層 313 は、窒化アルミニウムから構成し、厚さは 100 nm とした。

- 保護層 6 は、厚さ 100 μm のポリカーボネートシートを紫外線硬化型接着剤  
 25 で貼り合わせるにより形成した。

サンプルNo. 9

- 第1誘電体層31を図3に示すように2層構造とし、記録層4に接する副誘電体層311を厚さ68nmのZnS(80モル%)—SiO<sub>2</sub>(20モル%)層から構成し、副誘電体層312を厚さ100nmの窒化アルミニウム層から構成した  
5 ほかはサンプルNo. 8と同様にして、光記録ディスクサンプルNo. 9を作製した。

評価

上記各サンプルについて、実施例1と同様にして消去率を測定した。結果を表2に示す。

表 2

サンプル No.	副誘電体層311 の組成	消去率 (dB)	
		線速度 22.8m/s	線速度 27.6m/s
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.5	18.4
2	ZnS(80)—SiO <sub>2</sub> (20)	8.5	5.8

10

- 表2において、記録層4に接する副誘電体層311をZnS(80モル%)—SiO<sub>2</sub>(20モル%)から構成したサンプルNo. 9では、消去率が著しく低い  
のに対し、副誘電体層311をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成したサンプルNo. 8では高い消去  
率が得られている。この結果から、記録層4に希土類元素Tbを添加し、かつ、  
15 副誘電体層311を本発明で限定する組成とすることによる効果が明らかである。

なお、表2に示すサンプルの記録層4を実施例1と同様にして電子線回折およびX線回折により分析したところ、実質的にSbからなる菱面体晶以外の結晶相は認められなかった。

## 20 産業上の利用可能性

本発明により、高線速度でのオーバーライトが可能で、しかも熱安定性の良好

な相変化型光記録媒体が実現する。

## 請求の範囲

1. S b を主成分として含有する相変化型の記録層を有し、この記録層を結晶化させたとき、結晶化領域が、実質的に S b からなる菱面体晶を含み、かつ、実質的に S b からなる菱面体晶以外の結晶相を実質的に含まない光記録媒体。
  2. 前記記録層が、主成分としてさらに T e および／または I n を含有する請求の範囲第 1 項の光記録媒体。
  3. 前記記録層が、副成分として希土類元素、Z r、H f、T i および S n から選択される少なくとも 1 種の元素を含有し、
- 10 記録／再生ビーム入射側から見て記録層の手前側に、記録層に接して誘電体層を有し、この誘電体層が、硫化亜鉛と酸化ケイ素との混合物、酸化ケイ素、窒化ケイ素または酸化アルミニウムを含有し、前記混合物中における酸化ケイ素の含有量が 30 モル%以上である請求の範囲第 1 項または第 2 項の光記録媒体。

1/5  
FIG. 1

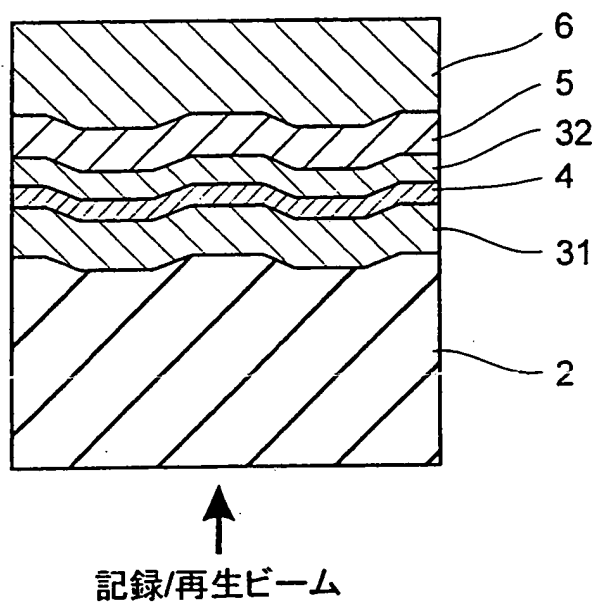
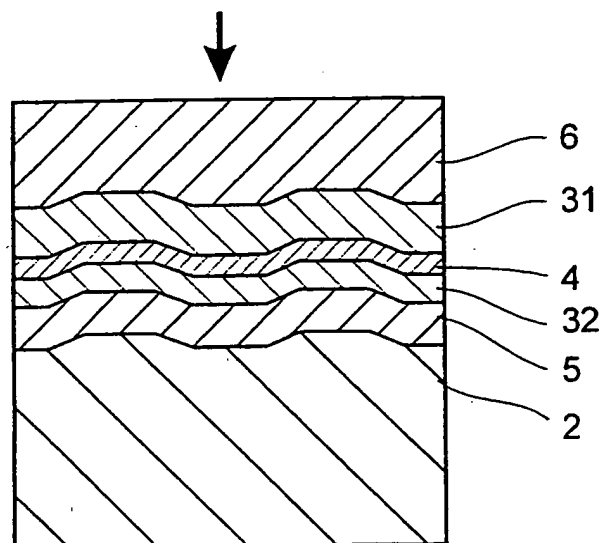


FIG. 2

記録/再生ビーム



2/5  
FIG. 3

記録/再生ビーム

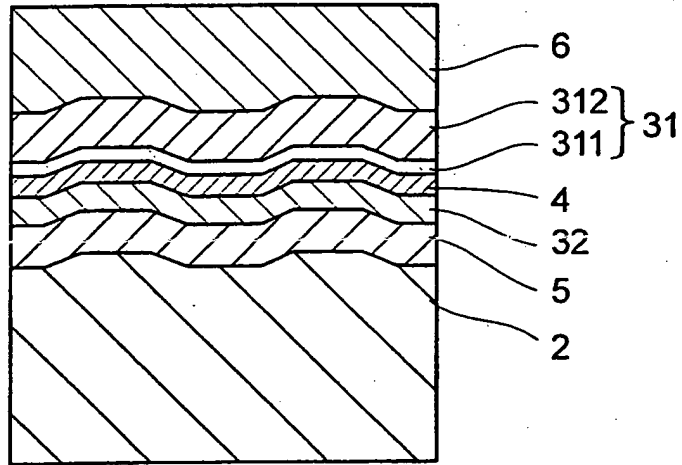
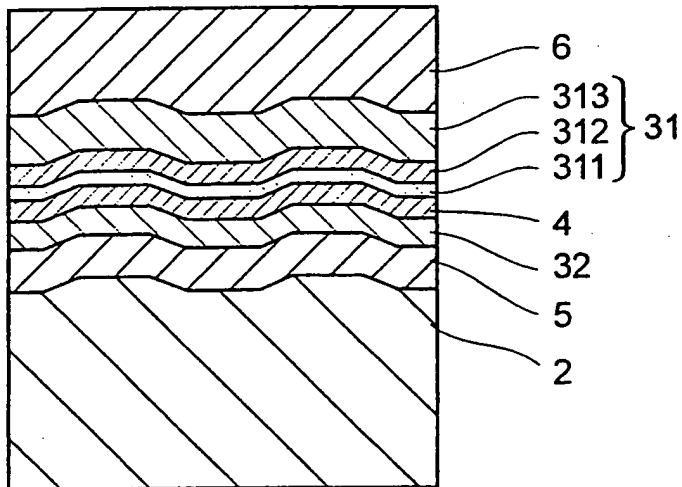
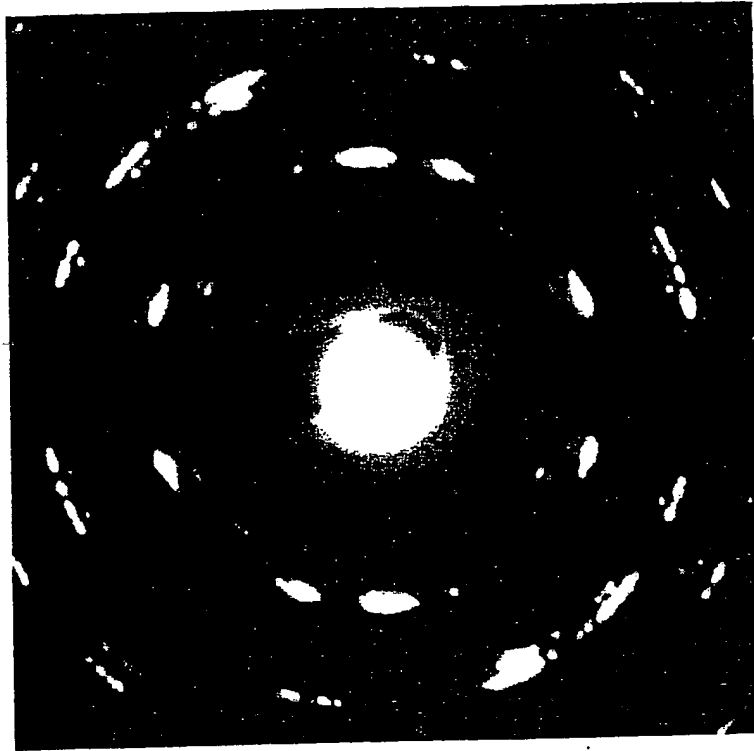


FIG. 4

記録/再生ビーム



3/5  
FIG. 5





4/5

FIG. 6

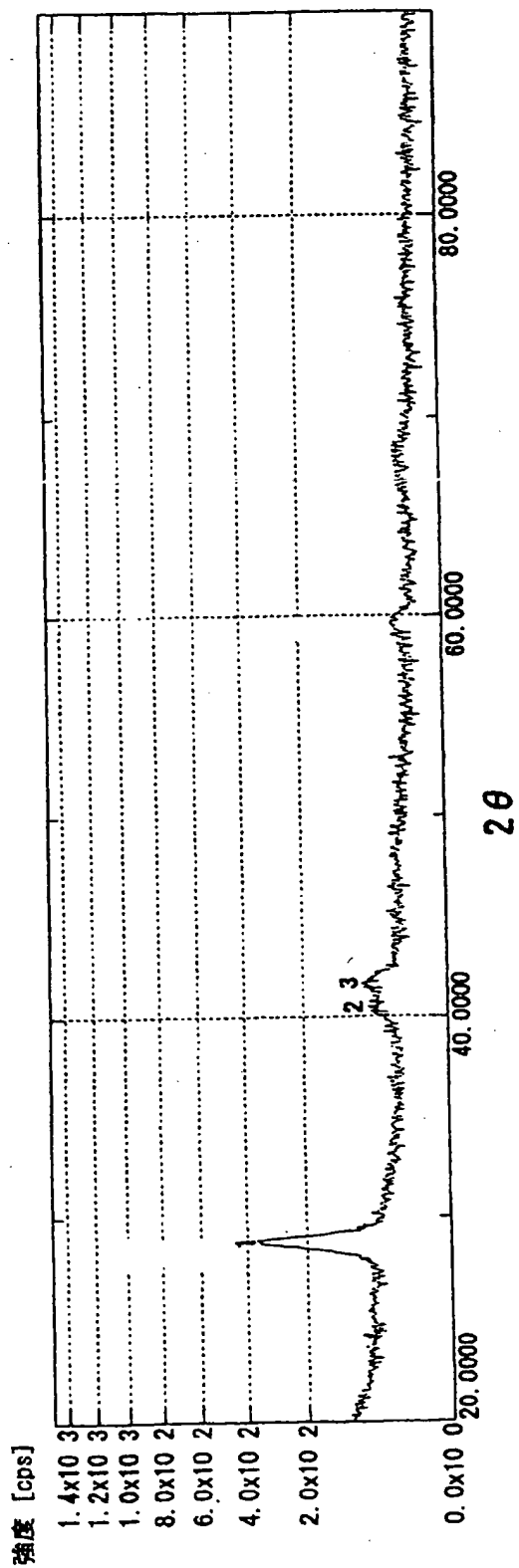
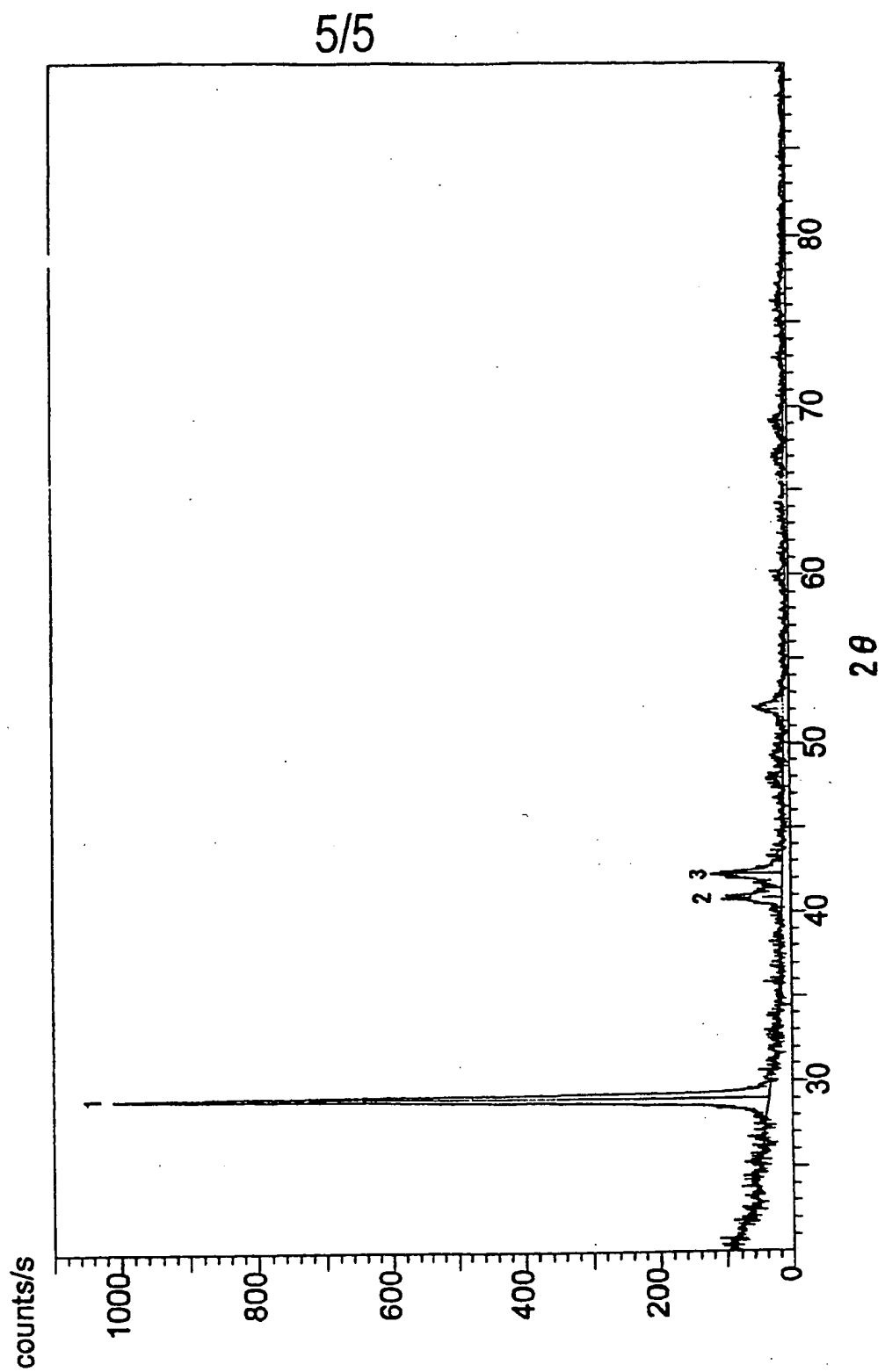


FIG. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/26, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/26, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-43415 A (Ricoh Company, Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text; all drawings & EP 957476 A1	1, 2 3
X Y	JP 9-71049 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. Nos. [0010] to [0018], [0028] to [0043] (Family: none)	1, 2 3
X Y	JP 64-32438 A (Nippon Columbia Co., Ltd.), 02 February, 1989 (02.02.89), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2 3
Y	JP 9-286175 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 04 November, 1997 (04.11.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 July, 2001 (18.07.01)

Date of mailing of the international search report  
31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03949

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-316888 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 09 November, 1992 (09.11.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B41M5/26, G11B7/24 , G11B7/24

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B41M5/26, G11B7/24 , G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-43415 A (株式会社リコー) 15. 2月. 2000 (15. 02. 00) 全文全図 &EP 957476 A1	1, 2 3
X Y	JP 9-71049 A (三菱化学株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97) 特許請求の範囲, 【0010】 ~ 【0018】, 【0028】 ~ 【0043】 (ファミリーなし)	1, 2 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲



2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 64-32438 A (日本コロンビア株式会社) 2. 2月. 1989 (02. 02. 89) 全文全図 (ファミリーなし)	1, 2 3
Y	J P 9-286175 A (三菱化学株式会社) 4. 11月. 1997 (04. 11. 97) 全文全図 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 4-316888 A (松下電器産業株式会社) 9. 11月. 1992 (09. 11. 92) 全文全図 (ファミリーなし)	1-3

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)